

Секция 5. Химическая технология редких элементов

На кривой ДСК NH_4NO_3 в интервале 167–172 °С имеется интенсивный пик эндотермического эффекта, соответствующий плавлению вещества. Выше 210 °С наблюдается глубокий эндоэффект с максимумом при 294 °С, соответствующий разложению NH_4NO_3 . Величина потери массы реагента в интервале 200–305 °С составляет 98 % (кривая ТГ).

Из результатов термогравиметрического анализа был сделан вывод, что увеличение количества NH_4Cl в смеси тормозит разложение

NH_4NO_3 , а значит и окисление шламов, содержащих ДМ.

Определено, что оптимальным массовым соотношением является шихта, содержащая ДМ : NH_4NO_3 : NH_4Cl = 1 : 3 : 3. Использование смеси NH_4Cl и NH_4NO_3 позволила доказать принципиальную возможность вскрытия проб, содержащих ДМ и цветные металлы, и выявила необходимость дальнейшего исследования этого процесса.

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ ОСАЖДЕНИЯ УРАНА

А.С. Дюндик

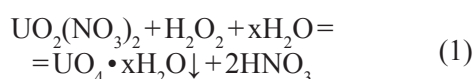
Научный руководитель – к.х.н., доцент В.В. Шагалов

*Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, ndyundik@ya.ru*

В настоящее время уран имеет важнейшее значение для атомной промышленности, где применяется в качестве ядерного топлива. Природные запасы органического топлива постоянно сокращаются. Это значит, что в будущем роль ядерной энергетики, а следовательно, и урана, будет только увеличиваться.

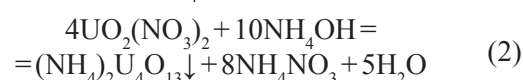
Химическое осаждение урана в виде труднорастворимых соединений используется, как правило, на последних стадиях получения концентрата природного урана. Растворы, применяемые для осаждения, предварительно проходят стадии экстракции и/или ионного обмена. В качестве осадителей наиболее часто применяются щавелевая кислота, пероксид водорода, гидроксид натрия и гидроксид аммония [1]. В данной работе рассмотрены методы осаждения урана пероксидом водорода и гидроксидом аммония, а также экстракция трибутилфосфатом (ТБФ) совместно с твердофазной реэкстракцией раствором $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ с получением кристаллов карбонатного комплекса урана VI (АУТК).

Пероксидное осаждение проводилось в интервале pH=0,5–3,5 30%-ным раствором H_2O_2 по следующей реакции:



На этом этапе происходит отделение от примесей бора и РЗЭ, но помимо урана осаждаются железо, фосфор, алюминий и ванадий. Это препятствует осаждению урана и способствует разрушению пероксида водорода.

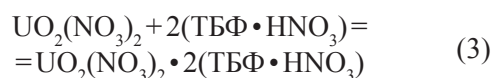
Для аммиачного осаждения применялся 25 %-ный раствор NH_4OH :



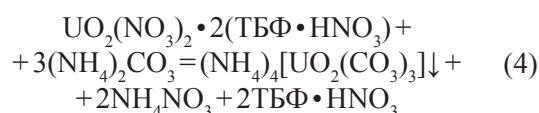
Количественно уран начинает осаждаться уже при pH=6–7, также осаждаются Р, V и частично РЗЭ.

При экстракционном осаждении сначала проводилась экстракция урана из азотнокислых растворов 30 %-ным раствором ТБФ в керосине.

При этом отделяется основное количество примесей, поскольку ТБФ избирательно экстрагирует нитраты, способные ассоциироваться в молекулы (нитраты урана (VI), плутония (VI) и отчасти циркония и гафния).



Далее была проведена твердофазная реэкстракция при охлаждении и насыщении раствора карбонатом аммония:



Таким образом, в процессе исследовательской работы было проведено химическое осаждение урана тремя различными способами. В целях последующего получения ядерного топлива пероксидный метод не является эффективным, поскольку оксиды урана, получаемые из пероксида не удовлетворяют требованиям ядерной

чистоты. Кроме того, пероксидному осаждению мешает ряд примесей, содержащихся в исходном растворе. Так, сульфат-ионы, фториды, фосфаты и ванадаты образуют комплексы с ураном, катионы меди (I), железа (II и III), марганца (IV), ванадила способствуют разложению перекиси водорода, а Ti, Th, Hf, Zr, Ce^{4+} , Cu^{2+} , Nb^{5+} , Mo^{6+} образуют труднорастворимые соединения с пероксидами. Добиться ядерной чистоты урана возможно при сочетании пероксидного и экстракционного аффинажа.

Экстракционное осаждение обладает рядом преимуществ [2]:

- Процесс проходит при низких рабочих температурах.
- Возможность получения высоких коэффициентов разделения.
- Рентабельность извлечения веществ из разбавленных растворов.
- Полученная закись-окись урана удовлетворяет требованиям ядерной чистоты.
- Возможность уменьшения количества стадий схемы переработки.

Осаждение гидроксидом аммония применяется в промышленности наиболее часто, но требует тщательного соблюдения pH.

Список литературы

1. Тураев Н.С. *Химия и технология урана* / Н.С. Тураев, И.И. Жерин. – М.: Издательский дом «Руда и металлы», 2006. – 396 с.
2. Van der Ryst R.H. *Evaluation of the solvent extraction organic phase in a uranium extraction plant, North-West University, 2011.* – 138 p.

ГИДРОФТОРИРОВАНИЕ ТИТАНСОДЕРЖАЩЕГО СЫРЬЯ В АППАРАТЕ КИПЯЩЕГО СЛОЯ

Д.В. Евсеев

Научный руководитель – к.т.н., доцент А.С. Кантаев

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, dve9@tpu.ru

Не всегда процесс выщелачивания минерального сырья, в том числе титансодержащего сырья, известными химическими реагентами, такими как, соляная кислота, серная кислота и азотная кислота, имеет высокую эффективность. Но если вести процесс при помощи фторсодержащих реагентов, то эффективность выщелачивания минерального сырья увеличивается.

Одним из востребованных способов выщелачивания минерального сырья, в том числе и титансодержащего сырья, с использованием фторсодержащих реагентов является гидрофторирование. В результате гидрофторирования образуется промежуточный продукт (фтораммонийные комплексы), который в дальнейшем подвергается гидрометаллургическому переделу с получением в качестве продуктов индивидуальных оксидов Si, Fe, Ti [1].

На сегодняшний день известно два способа гидрофторирования титансодержащего сырья, а именно, гидрофторирование в водных средах с использованием плавиковой кислоты и гидрофторирование в баранных печах. Но данные методы имеют ряд существенных недостатков.

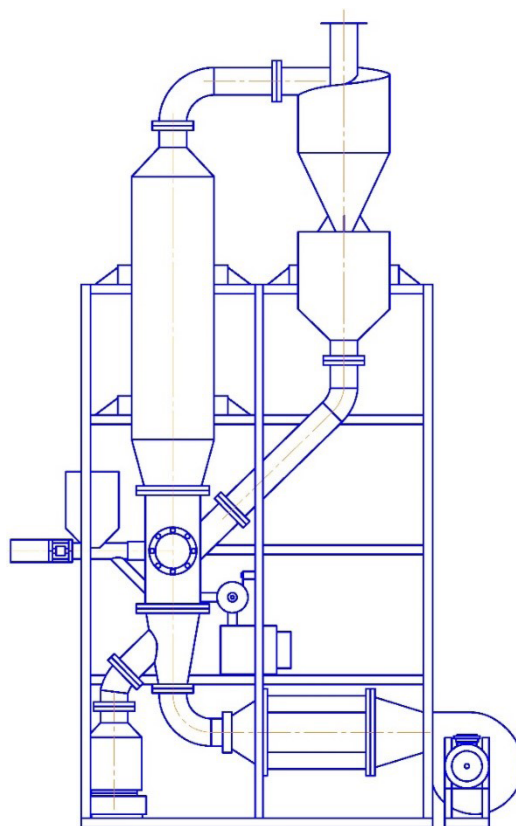


Рис. 1. Схема аппарата кипящего слоя